

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **257 274 A1**

4(51) C 25 D 11/02
B 44 C 1/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 25 D / 299 618 6	(22)	02.02.87	(44)	08.06.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Technische Universität Karl-Marx-Stadt, PSF 964, Karl-Marx-Stadt, 9010, DD
(72)	Krysmann, Waldemar, Dr. rer. nat.; Kurze, Peter, Dr. sc. nat. Dipl.-Päd.; Berger, Maria; Rabending, Klaus, Dr. rer. nat.; Schreckenbach, Joachim, Dipl.-Chem.; Schwarz, Thomas, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung dekorativer Oberflächen auf Metallen

(55) Dekorative Oberflächen, Metalle, Schmuckindustrie, Kunstgewerbe, Gerätebau, elektrochemische und plasmachemische Reaktion, Impulsbetrieb, wäßrige Elektrolyte

(57) Das Verfahren zur Herstellung dekorativer Oberflächen auf Metallen findet vorwiegend Anwendung in der Schmuckindustrie, im Kunstgewerbe und Gerätebau. Die erfinderische Lösung besteht darin, matte konturentreue dekorative Schichten mit einer homogenen Dicke von 3 µm bis 30 µm mittels einer elektrochemischen und plasmachemischen Reaktion im Impulsbetrieb in wäßrigen Elektrolyten bei Spannungsspitzen von 250 V bis 750 V, Impulszeiten von von 20 µs bis 2 ms, Impulsfrequenzen von 35 Hz bis 300 Hz, Impulsströmen von 20 A bis 120 A, Elektrolyttemperaturen zwischen 318 K und 360 K und mittleren Stromdichten von 0,1 A cm⁻² bis 1 A cm⁻² abzuscheiden.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 257 274 A1

4(51) C 25 D 11/02
B 44 C 1/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 25 D / 299 618 6	(22)	02.02.87	(44)	08.06.88
(71)	Technische Universität Karl-Marx-Stadt, PSF 964, Karl-Marx-Stadt, 9010, DD				
(72)	Krysmann, Waldemar, Dr. rer. nat.; Kurze, Peter, Dr. sc. nat. Dipl.-Päd.; Berger, Maria; Rabending, Klaus, Dr. rer. nat.; Schreckenbach, Joachim, Dipl.-Chem.; Schwarz, Thomas, Dipl.-Ing., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung dekorativer Oberflächen auf Metallen				

(55) Dekorative Oberflächen, Metalle, Schmuckindustrie, Kunstgewerbe, Gerätebau, elektrochemische und plasmachemische Reaktion, Impulsbetrieb, wäßrige Elektrolyte

(57) Das Verfahren zur Herstellung dekorativer Oberflächen auf Metallen findet vorwiegend Anwendung in der Schmuckindustrie, im Kunstgewerbe und Gerätebau. Die erfinderische Lösung besteht darin, matte konturentreue dekorative Schichten mit einer homogenen Dicke von 3 µm bis 30 µm mittels einer elektrochemischen und plasmachemischen Reaktion im Impulsbetrieb in wäßrigen Elektrolyten bei Spannungsspitzen von 250 V bis 750 V, Impulszeiten von 20 µs bis 2 ms, Impulsfrequenzen von 35 Hz bis 300 Hz, Impulsströmen von 20 A bis 120 A, Elektrolyttemperaturen zwischen 318 K und 360 K und mittleren Stromdichten von 0,1 A cm⁻² bis 1 A cm⁻² abzuscheiden.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Zur PS Nr. 257 274

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung dekorativer Oberflächen auf Metallen und Unterlagen aus sperrschichtbildenden Metallen durch anodische Behandlung im Impulsbetrieb, **dadurch gekennzeichnet**, daß matte konturentreue dekorative Schichten mit einer homogenen Dicke von $3\mu\text{m}$ bis $30\mu\text{m}$ mittels einer impulsspannungsbestimmter elektrochemischer und plasmachemischer Reaktion in wäßrigen Elektrolyten bei Spannungsspitzen von 250 bis 750V, Impulszeiten von $20\mu\text{s}$ bis 2 ms, Impulsfrequenzen von 35 Hz bis 300 Hz, Impulsströmen von 10 A bis 120 A, Elektrolyttemperaturen zwischen 318 K bis 360 K und mittleren Stromdichten von $0,1\text{ Acm}^{-2}$ bis 1 cm^{-2} abgeschieden werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß farbige matte Schichten durch Übergangsmetallionenhaltige Zusätze mit einer Konzentration von 1 % bis 20 % in wäßrigen Elektrolyten erzeugt werden, beispielsweise mattblaue durch Kobalt, hellgelbe bis ockerfarbige durch Kupfer, rosa bis umbrafarbige durch Mangan, grüne bis schwarze durch Chrom, hellgraue bis tiefschwarze durch Eisen und hellgraue bis dunkelgraue durch Molybdän.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine weiße Schicht abgeschieden wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als sperrschichtbildende Metalle Aluminium, Titanium Niobium und Tantal oder deren Legierungen verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Unterlage Schmuckgegenstände oder Gegenstände mit Gravuren verwendet werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Unterlage ebene großflächige Elemente bis zu einer Größe von 2 m^2 verwendet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dekorativer Oberflächen auf Metallen, insbesondere auf Aluminium, Titanium, Niobium, Zirkonium, Tantal, vorzugsweise für die Schmuckindustrie, das Kunstgewerbe und den Gerätebau.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Um auf relativ billigen, leicht be- und verarbeitbaren Metallen nichtglänzende, matte Oberflächen zu erzielen, werden gegenwärtig spezielle Mehrstufenverfahren angewandt, die die Oberfläche aufrauen, strukturieren, beschichten, einfärben und versiegeln.

Auf den konventionellen Metallen der Schmuck- bzw. Bijouterieindustrie z. B. Silber, Gold, Platin, sind derartig matte Oberflächen direkt nicht und indirekt nur durch organische bzw. anorganische Deckschichten zu erreichen. Sie mindern aber optisch den Wert des edlen und teuren Grundmaterials. Bekannte Verfahren zur Herstellung dekorativer, auch farbiger Metalloberflächen sind der Kalkolor-Prozeß bzw. das Farbanodisieren (US-3631384). Dabei wird die Farbe direkt durch den Elektrolyten erzeugt, oder es werden zur Farbgebung organische Farbstoffe bzw. anorganische Farbpigmente in die transparente Trägerschicht nachfolgend eingelagert. Diese Trägerschicht wird, wie z. B. beim Aluminium, durch Eloxieren mittels Gleich- oder Wechselstrom in schwefel-, phosphor-, malein-, salicyl-, oxalsäuren Elektrolyten hergestellt. Derartige Oberflächen zeigen aber immer einen „kalten“ Glanz. Außerdem ist bei diesen teuren Mehrstufenprozessen eine homogene Oberflächendekorierung an z. B. Plastiken, Plaketten, Höhlkörpern, graziilen Gebilden, Broschen usw. nicht, oder nur mit hohem technischem Aufwand zu realisieren. Andere Färbeverfahren, wie z. B. durch Konversionsschichtbildung, erzeugen oft wenig haftfeste Schichten, sind schwer handhabbar und lassen auch keine matte, pastellfarbene oder weiße Schichten zu.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, mittels bekannter Technologien auf glatten und/oder strukturierten Metalloberflächen schnell und billig konturentreue, dekorativ wirkende Schichten zu erzeugen und damit den Gebrauchswert zu erhöhen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, durch welches auch auf gravierten Oberflächen und kompliziert geformten Teilen aus relativ billigen Metallen, optisch attraktive, dekorativ wirkende matte, weiße, schwarze oder farbige Schichten allseitig mit hoher Maßhaltigkeit erzeugt werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem matte, konturentreue dekorative Schichten mit einer homogenen Dicke von $3\mu\text{m}$ bis $30\mu\text{m}$ mittels einer impulsspannungsbestimmten elektrochemischen und plasmachemischen Reaktion bei Spannungsspitzen von 250V bis 750V, Impulszeiten von $20\mu\text{s}$ bis 2 ms, Impulsfrequenzen von 35 Hz bis 300 Hz, Impulsströmen von 10 A bis 120 A, Elektrolyttemperaturen zwischen 318 K und 360 K und mittleren Stromdichten von $0,1\text{ Acm}^{-2}$ bis 1 Acm^{-2} abgeschieden werden.

Überraschender Weise wurde gefunden, daß die Spannungswerte, die in der Strom-Spannungs-Charakteristik der Elektrolyt-Metall-Paarung dem Bogenentladungsbereich zugeordnet werden und üblicher Weise zur Schichtzerstörung führen, aber bei Impulsbetrieb bis 300 Hz eine allseitig homogene Schichtausbildung ergeben.

Es hat sich gezeigt, daß durch den Impulsbetrieb insbesondere mit Nadelimpulscharakter der Partialanodenbereich stark minimiert und der Energieeintrag in die Unterlage so lokalisiert wird, daß die Einzelentladungsbrennflecke sich stark überlappen und zu einer gleichmäßigen Schichtdicke mit nur geringer Rauheit führen. Der erfindungsgemäße Impulsbetrieb ermöglicht außerdem, daß auch in Elektrolyten mit hoher Konzentration (bis 20%) an Übergangsmetallionen farbige Schichten von hoher Qualität und Farbtiefe gebildet werden.

Weiterhin wurde festgestellt, daß eine hohe Temperatur von 318 K bis 360 K der Elektrolyte mit farbgebenden Zusätzen die Farbausbildung der Schicht fördert und mittlere Stromdichten von $0,1 \text{ A}$ bis $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ zu besonders matten Oberflächen führen.

Überraschend hat sich auch gezeigt, daß z. B. in einem Kobaltionen enthaltenden Elektrolyten bei Impulsspannungsbetrieb auf Aluminium nicht die bekannten schwarzgrauen Abscheidungen von Kobaltoxidverbindungen auf der Metalloberfläche auftreten, sondern ein optisch und mechanisch hochwertiger Überzug aus mattblauem Kobalt-Aluminium-Spinell entsteht. Auf diese Weise erzeugen Kupferionen in dem Elektrolyten, bei gleichen Konzentrationen von 1% bis 20%, hellgelbe bis ockerfarbene, Manganionen rosa- bis umbrafarbene, Chromionen grüne bis schwarze, Eisenionen hellgraue bis tiefschwarze, Molybdänionen hellgraue bis dunkelgraue Schichten!

Als Unterlagen dienen die sperrschichtbildenden Metalle, vorzugsweise Aluminium, Titanium, Niobium und Tantal, wobei diese als Schmuckelemente, Gegenstände mit Gravuren oder als großflächige Elemente ausgebildet sind.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben werden.

1. Eine Aluminiumbrosche mit 12 cm^2 Oberfläche und den Initialen C. D. wird in einem 338 K warmen wäßrigen Elektrolyten, der 2%ig an NaF, 7%ig an NaH_2PO_4 , 4%ig an $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0,5%ig an NH_4F und 1%ig an ammoniakalischem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist, als Anode geschaltet und mittels Impulsspannung bei Spannungsspitzen von 500 V, einer Impulszeit von 1 ms und einer Impulsfrequenz von 100 Hz beschichtet. Der maximale Impulsstrom wurde mit 50 A gemessen. Es entsteht eine mattblaue, nichtglänzende Oberfläche von hohem dekorativem Wert. Die konturentreue Wiedergabe der Initialen ist mit einer Abweichung von nur $8 \mu\text{m}$ nach der Beschichtung gewährleistet.
2. Eine Frontplatte eines elektronischen Verstärkers von 400 cm^2 Oberfläche aus Aluminium Al99,5 wird in einem wäßrigen 325 K warmen Elektrolyten, der 4%ig an NaF, 6%ig an NaCO_3 und 4%ig an $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ist, anodisch mit Impulsspannung behandelt. Dabei betragen die Impulsspannungsspitzen 410 V, bei Impulszeiten von 0,5 ms, einem Impulsstrom von 35 A und einer Impulsfrequenz von 100 Hz. Nach 20 min Behandlungszeit ist die Frontplatte mit einer weißen, matten, porzellanartig aussehenden, dekorativ wirkenden Schicht von $9 \mu\text{m}$ Stärke allseitig homogen überzogen.
3. Ein Bilderrahmen mit Mustergravur und 840 cm^2 Oberfläche wird vorderseitig nach Maskierung der Rückseite dekorativ in einem 350 K warmen Elektrolyten, der 2% KMnO_4 , 6% NaF, 7% NaH_2PO_4 , 3% NH_4F und 4% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ enthält, bei Impulsspannungsspitzen von 550 V, Impulsstromspitzen von 58 A, Impulszeiten von 1,2 ms und Impulsfrequenzen von 100 Hz beschichtet. Die gebildete hell- bis rosabraune Schicht von $7 \mu\text{m}$ Stärke ist glanzlos, hat keramikartiges Aussehen und ist von besonderer dekorativer Ausstrahlung. Die Mustergravur wird konturentreu mit einer gleichmäßigen Veränderung von nur $12 \mu\text{m}$ nach der Beschichtung wiedergegeben. Die mittlere Rauheit beträgt $8 \mu\text{m}$.